

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-80852

⑪ Int. Cl.

B 01 J 23/78
B 01 D 53/36
B 01 J 23/89

識別記号

104

庁内整理番号

A-7918-4G
A-8516-4D
A-7918-4G

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 排ガス浄化用触媒

⑮ 特 願 昭61-225263

⑯ 出 願 昭61(1986)9月24日

⑰ 発 明 者 松 本 郁 夫 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑰ 発 明 者 田 畑 研 二 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑱ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ⑲ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

燃焼器排気ガス用触媒

2、特許請求の範囲

(1) コーディエライト、ムライト等耐熱性セラミックスからなり、その内部に微細孔を有したハニカム状触媒担体に空气中で焼成することにより酸化マグネシウムを形成するマグネシウム塩水溶液を含浸し、焼成したものにさらに空气中で焼成することにより酸化鉄、あるいは先に担持させた酸化マグネシウムとスピネル構造をとる鉄塩水溶液^{触媒}を含浸させ、空气中で焼成させた燃焼器排気ガス用触媒。

(2) マグネシウムと鉄の比率がモル比で2:1~1.5になるようマグネシウム塩と鉄塩の混合溶液を作成し、その溶液中に触媒担体を含浸し、焼成することにより酸化マグネシウム及び酸化鉄、あるいはマグネシウムと鉄とのスピネル型構造をとる複合酸化物を形成する特許請求の範囲第1項記載の排ガス浄化用触媒。

(3) 硝酸パラジウムなどパラジウム塩溶液を含浸させ、空气中で焼成することにより酸化パラジウムを担持させた特許請求の範囲第1項または第2項記載の排ガス浄化用触媒。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は家庭用室内排気型燃焼器など各種の燃焼機器から排出される排気ガス中のCO、CHなど不完全燃焼成分、未燃成分を酸化させると共に毒性の強いNO₂をNOに還元させ、排気ガスをクリーンにする触媒に関するものである。

従来の技術

従来NO_xを還元してN₂とO₂にする触媒は自動車排気ガス用の三元触媒としてPt-Rh、Pd-Rh系のものが有名であり、良く使用されている。しかしこれらのものは燃料-空気混合比率を理論値近くにとり、ほとんど酸素のない状態いわゆるウインド巾の狭い状態でしか利用できない。また空気過剰の排ガス中のNO_xを分解するには還元ガスとして僅かな量でも選択的に触媒に付

着する NH_3 などを使用する方法は工業的な NO_x 除去法として一般化されている。しかし石油ストーブやファンヒーターなど家庭用室内排気型燃焼器から排出される排気ガスは酸素リッチであり、また排気ガスを浄化するのに NH_3 など特殊なガスを実質的に使用することはできない。

発明が解決しようとする問題点

酸素過剰な雰囲気中で、しかも NH_3 のような特殊な還元ガスを用いることなしで NO_x を分解し N_2 まで還元することは非常に困難である。人体に対する毒性は NO より NO_2 のほうが大きく、また諸規制値も NO_2 でなされているため NO_x の完全分解でなく改善の策として NO_2 を NO にする方法でもそのメリットは大きい。

$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ は平衡反応であり、その条件によっては比較的簡単に NO_2 を NO にし得る可能性がある。経験的に貴金属系ではパラジウム、金属酸化物では Fe_2O_3 などが比較的この目的に合う触媒と云えるが、貴金属系はコストが高く、また Fe_2O_3 単独では酸化物の不安定さか

ら高温で長時間使用すると劣化の傾向がある。従って Fe_2O_3 をベースとし、その性質をより強く生かし、かつ構造的に安定な形にすることができれば当初の目的に合った触媒としてその利用価値は増大する。

問題点を解決するための手段

NO_2 を還元するには担体をアルカリ性、いわゆる電子供与性の性質を持たせると、より Fe_2O_3 などの触媒効果を発揮させることができる。従って担体も固体酸の強い性質を有したものは避けたほうが良いし、またコーディエライトなど一般に使用される担体も、そのアンダーコートとして Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba などアルカリ土類金属の酸化物を用いることによってその効果を高めることができる。特に Mg は最もその効果が著しく、また耐熱安定性も優れており、また高温に上げることにより Mg は Fe と MgFe_2O_4 のスピネル型の複合酸化物を作る。この MgFe_2O_4 は酸化触媒としての性能は少ないものの、 NO_2 還元触媒としては十分その機能を発揮するので、本触媒の目的

としては好都合のものである。

作 用

本触媒を用いることに $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ の還元機能と、 CO 、 CH_4 などを触媒燃焼させる酸化機能を併せ持つ触媒が可能となり、室内排気型燃焼器に搭載するには好都合である。

実施例

以下本発明の実施例を詳細に説明する。

例 1

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,000g / 1,000 cc H_2O の水溶液中に耐熱性セラミックスのコーディエライト ($2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) からなり、その内部に微細孔を有した 100 セルハニカム担体を約 10 分以上浸漬し、取り出して過剰の溶液をエアブローで吹き飛ばす。その後本試料を約 100℃ の空気気流中で約 1 時間乾燥させ、350℃ で仮焼し、分解した NO_x を除外する。次にこの試料を 900℃、10 分間空気中で焼成させ、担体表面に MgO の層を形成する。なお本試料上に担持された MgO は約 1.5 ~ 2.0 wt% で

あった。次に本試料を $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1,000g / 1,200 cc H_2O の水溶液中に約 10 分以上浸漬し、取り出し過剰の溶液をエアブローで吹き飛ばす。その後約 100℃ の空気気流中で約 1 時間乾燥させ、350℃ で仮焼し、分解した NO_x を除外する。次にこの試料を 800℃、1 時間空気中で焼成させ、担体表面に Fe_2O_3 及び先に担持させた MgO と Al_2FeO_4 を形成する。なおこの時担持された酸化物の重量増は担体の約 4.0 wt% であった。(試料 A)

例 2

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 513g と $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1,620g を水に溶解させ 2,000 cc とさせた混合溶液中に触媒担体を 10 分以上浸漬し、取り出して過剰の溶液をエアブローで吹き飛ばす。その後本試料を約 100℃ の空気気流中で約 1 時間乾燥させ、350℃ で仮焼し、分解した NO_x を除外する。次にこの試料を 900℃、約 1 時間空気中で焼成させ、担体表面に MgO 、 Fe_2O_3 及び MgFe_2O_4 の混合物の層が形成される。なお

この時担持された混合酸化物の重量増は担体の約4.0 wt%であった。(試料B)

例3

例1で作成させた試料をさらにPd(NO₃)₂水溶液に含浸させ、約100℃の空気気流中で約1時間乾燥させ、800℃10分間空気中で焼成させ、パラジウムを担持させる。担持量は担体1g当たりパラジウム金属換算で0.4gとさせた。(試料C)

例4

例2で作成させた試料をさらに例3の方法によってパラジウムを担持させた。(試料D)

比較例

Ce(NO₃)₃・nH₂O (n=4~6) 1,000g/1,500cc H₂Oの水溶液中に耐熱性セラミックスのコーディエライト(2MgO・5SiO₂・2Al₂O₃)からなり、その内部に微細孔を有した100セルハニカム担体を約10分以上浸漬し、取り出して過剰の溶液をエアブローで吹き飛ばす。その後本試料を約100℃の空気気流中で

でも、相当の効果があるが、触媒温度が低い場合にはPdを併用するとより一層の効果が期待できる。またアンダーコートとしてアルカリ土類元素でないCeを用いた場合にはNO₂の還元効果はMgの場合に比較して著しく劣る。

なお今回の実施例では触媒担体としてコーディエライトを用いた例で記述しているが、その他にアルミナ、ムライト、ジルコニア、アルミニウムチタネートなど耐熱性セラミックスからなり、その内部に微細孔を有したハニカム状触媒担体であるなら、上記の例と同様な傾向を示す。

以下余白

約1時間乾燥させ、350℃で仮焼し、分解したNO_xを除外する。次にこの試料を900℃、10分間空気中で焼成させ、担体表面にCeO₂の層を形成する。なお本試料上に担持されたCeO₂は約4.5~5.0 wt%であった。次に本試料上にさらに鉄酸化物を担持させるのであるが、その方法は例1で示した場合と同様であるので省略する。(試料E)

上記の代表的な実施試料例(A~D)を石油ファンヒータの排気ガス浄化触媒として搭載した場合の排気ガス中のNO_x、NO₂の成分を分析した。表はその結果を示したもので、比較として触媒を使用しない場合、触媒担体のみを搭載した場合、及びアンダーコートとしてCeO₂を担持させた試料(E)を使用した場合の排ガス組成も併せて示している。表の数字からも分るようにTotal NO_xの値は触媒の有無及び触媒の種類により全く変わらないが、NO₂の値は触媒が存在すると還元されNOになり、相対的にNO₂値が少なくなる。触媒温度が高い場合にはMg-F₂系統のみの触媒

表 石油ファンヒータに触媒を搭載した場合のNO_x、NO₂値

| | 強燃焼時(ppm) (触媒温度約800℃) | | 弱燃焼時(ppm) (触媒温度約400℃) | |
|--------------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|
| | Total NO _x | NO ₂ | Total NO _x | NO ₂ |
| 試料A | 137 | 7 | 36 | 6 |
| 試料B | 135 | 8 | 35 | 7 |
| 試料C | 134 | 7 | 37 | 4 |
| 試料D | 135 | 8 | 36 | 4 |
| 触媒なし | 138 | 39 | 37 | 19 |
| 触媒担体 (コーディエライト) | 134 | 24 | 36 | 15 |
| 試料E | 136 | 17 | 36 | 11 |

また本発明例では主としてNO₂還元について述べたがCOやCHの酸化についてもある程度の効果を発揮することができる。

発明の効果

本発明により白金系の触媒を全く使用しなくて

も（または非常に少量の使用で）白金系と同様の効果を発揮することができる。特にマグネシウム、鉄とも非常に安価であるため、そのコストメリットは大きい。また $MgF_2 \cdot 2O_4$ の安定な構造とすることによって耐熱的にも優れ（実質的に $1,000^{\circ}C$ 程度まで使用可能）熱劣化の少ない触媒を提供することができる。

代理人氏名 奇理士 十元敬男 日付/名